Zur Kenntnis des 1,8-Naphtylendisulfids.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

HERMANN STÖTTER

AUS

AUGSBURG.

ACAD. LUDOVIC. BAT. BIBL.

FREIBURG IM BR.
SPEYER & KAERNER
Universitätsbuchhandlung.
1909.

Dekan:

Professor Dr. Neumann.

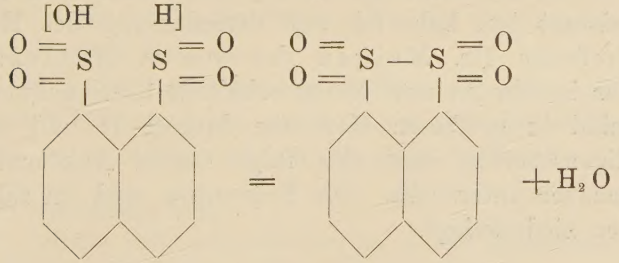
Referent:

Professor Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Die Peri-Stellung des Naphtalins zeigt bekanntlich in mancher Hinsicht Ähnlichkeit mit der Ortho-Stellung, insofern als zwei Gruppen, die sich in dieser Stellung zueinander befinden, besonders leicht zu neuen Ringschließungen Veranlassung geben. So bildet die Perinaphtalindikarbonsäure ebenso wie die Orthophtalsäure ein Anhydrid, die 1,8-Oxysulfosäure gibt leicht ein Sulton, die entsprechende Amidoverbindung ein Sultam usw.

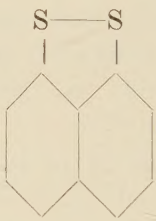
In gleicher Weise hätte man erwarten dürfen, daß die 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure durch Anhydrisierung in das 1,8-Naphtalindisulfon



übergehen würde. Dieses Disulfon bietet dadurch ein ganz besonderes Interesse, als in ihm ein neuer Ring

aus drei Kohlenstoff- und zwei Schwefelatomen vorhanden ist.

Wie die von v. Hüllessem[1]) in dieser Richtung angestellten Versuche ergeben haben, tritt eine solche Ringbildung auch tatsächlich ein, aber die beiden Schwefelatome sind in dem neuen Ring nicht mehr mit je zwei Sauerstoffatomen verbunden, sondern verlieren vielmehr Sauerstoff, so daß Verbindungen mit zwei oder drei Sauerstoffatomen entstehen, die als das Anhydrid der 1,8-Thionaphtolsulfosäure (Thiosulton) und als 1,8-Naphtylensulfonsulfoxyd aufzufassen sind. Durch Reduktion dieser Verbindungen erhielt bereits v. Hüllessem die diesen Stoffen zugrunde liegende Muttersubstanz, das 1,8-Naphtylendisulfid

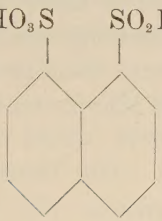


Da ein derartiges Ringsystem bisher noch nicht bekannt ist, habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Meigen das von v. Hüllessem nur in sehr geringer Menge erhaltene 1,8-Naphtylendisulfid in größerem Maßstabe dargestellt und seine Eigenschaften, sowie die einiger seiner Abkömmlinge genauer untersucht. Die Ergebnisse sind im folgenden niedergelegt.

---

[1]) v. Meerscheidt-Hüllessem, Zur Kenntnis der 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure. Inaugural-Dissertation. Freiburg i. Br. 1906.

1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure.



Als Ausgangsmaterial diente die schon von v. Hüllessem[1]) dargestellte 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure. Zu ihrer Gewinnung ging ich von einem ziemlich unreinen technischen Präparat von 1,8-Naphtylaminsulfosäure aus, die vor der weiteren Verwendung über das Kaliumsalz gereinigt wurde. Zu diesem Zweck wird die Säure in heißer, verdünnter Kalilauge gelöst, wobei man einen größeren Überschuß an Kali vermeiden muß, da das Kaliumsalz darin viel schwerer löslich ist als in reinem Wasser. Die Lösung wird längere Zeit mit Tierkohle gekocht und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das naphtylaminsulfosaure Kalium in schwach rötlich gefärbten Blättchen ab. Löst man diese wieder in heißem Wasser und versetzt die Lösung mit konzentrierter Salzsäure in geringem Überschuß, so fällt die in kaltem Wasser fast unlösliche 1,8-Naphtylaminsulfosäure als ein grauweißer Niederschlag aus.

100 g der so gereinigten Säure wurden mit 200 ccm Wasser und 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure[2]) unter öfterem Umrühren eine halbe Stunde

---

[1]) Dissertation S. 6.

[2]) Infolge eines Schreibfehlers ist in der Dissertation von v. Hüllessem anstatt Schwefelsäure Salzsäure vorgeschrieben. Wie aber schon frühere und auch von mir wiederholte Versuche zeigten, verläuft die Reaktion bei Anwendung von Salzsäure viel unregelmäßiger, auch sind die Ausbeuten sehr viel schlechter.

über freier Flamme erhitzt. Die Lösung wurde dann in einem Stutzen in $1^1/_2$ Liter Wasser gegossen und mittels einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz auf -5^0 abgekühlt. Unter ständigem Rühren wurde nun die Säure durch eine zehnprozentige Lösung von 40 g Natriumnitrit diazotiert, wobei die Temperatur nicht über 0^0 steigen soll. Die Diazoverbindung scheidet sich hierbei größtenteils als braungelber Niederschlag ab.

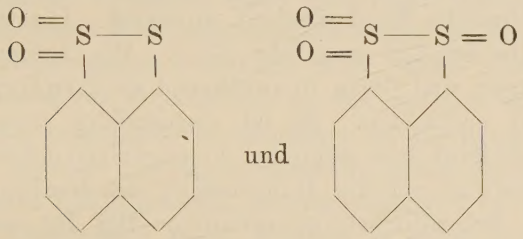
Um den Diazorest gegen die Sulfingruppe auszutauschen, wurde die Diazoverbindung nach Gattermann[1]) bei Gegenwart von schwefliger Säure mit Kupferpulver behandelt. Zu diesem Zweck wurde die Lösung in der Kälte unter ständigem Rühren mit schwefliger Säure gesättigt und unter weiterem Einleiten von schwefliger Säure mit 150 g Kupferpulver versetzt. Nach zwei bis drei Stunden ist die Reaktion beendet und die anfangs heftige Stickstoffentwicklung hat aufgehört. Man filtriert nun von dem überschüssigen Kupferpulver ab und sättigt die filtrierte Lösung mit Kochsalz. Nach längerem Stehen scheidet sich das saure Natriumsalz der 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure als feinkristallinischer Niederschlag ab. Die Ausbeute beträgt ungefähr 75% der theoretischen. Für die weitere Verarbeitung ist es nicht erforderlich, das saure Salz in das neutrale überzuführen, da sich bei der Verwendung beider Salze wesentliche Unterschiede nicht ergaben.

Behandlung der 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure mit Phosphoroxychlorid.

Wie v. Hüllessem gefunden hat, anhydrisiert sich die 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid unter teilweiser Sauer-

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 32, 1136 (1899).

stoffabspaltung und gibt ein Gemisch aus dem Anhydrid der 1,8-Thionaphtolsulfosäure (Thiosulton) und dem 1,8-Naphtylensulfonsulfoxyd:

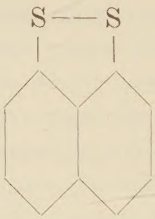


Zur Darstellung dieses Gemisches werden 20 g naphtalinsulfosulfinsaures Natrium mit 200 g Phosphoroxychlorid längere Zeit zu gelindem Sieden erhitzt. Das angewandte Salz muß vorher sorgfältig getrocknet werden, auch ist die Beschaffenheit des Phosphoroxychlorids von wesentlichem Einfluß auf den Verlauf der Reaktion. Es muß ganz frisch sein; hat es schon längere Zeit in einer angebrochenen Flasche gestanden, so ist es bei weitem weniger wirksam und die Ausbeuten werden erheblich geringer.

Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen unter Umrühren langsam auf Eis gegossen. Hierbei scheidet sich ein gelb gefärbter, amorpher Niederschlag ab, der durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Tierkohle gereinigt wird. Die beim Erkalten der konzentrierten Lösung sich abscheidenden Kristalle sind eine Mischung des Thiosultons mit dem Naphtylensulfonsulfoxyd. Durch wiederholtes Ausziehen mit Äther lassen sich die beiden Verbindungen trennen, wobei das Thiosulton ungelöst zurückbleibt, das Naphtylensulfonsulfoxyd dagegen sich löst. Da sich aber die Mischung für die weitere Verarbeitung sehr gut verwenden läßt, ist die ziemlich umständliche und mit Verlusten verknüpfte Trennung nicht notwendig.

Durch Versetzen der alkoholischen Mutterlauge mit Wasser kann eine weitere Menge des Umsetzungsproduktes als ein amorpher, flockiger Niederschlag gewonnen werden, der nach einiger Zeit zum Teil kristallinische Beschaffenheit annimmt. Die Gesamtausbeute beträgt ungefähr 12 g. Die beiden Verbindungen sind darin in annähernd gleichen Gewichtsmengen vorhanden. Es ist zweckmäßig, beim Umkristallisieren mit möglichst konzentrierten Lösungen zu arbeiten, um die Hauptmenge des Reaktionsproduktes kristallinisch zu erhalten. Bei der weiteren Verarbeitung gibt nämlich das kristallinische Produkt bessere Ausbeuten, als das aus der Mutterlauge mit Wasser ausgefällte amorphe, das wohl teilweise etwas verharzt ist.

1,8-Naphtylendisulfid.



Das aus der 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid erhaltene Gemenge von 1,8-Naphtylensulfonsulfoxyd und Thiosulton läßt sich durch Reduktionsmittel in alkalischer Lösung, von denen sich Natriumamalgam als die besten Ausbeuten liefernd erwies, zum 1,8-Naphtylendisulfid reduzieren.

Zu diesem Zweck werden 10 g des kristallinischen Gemenges in einer Mischung von zwei Teilen Alkohol und einem Teil Wasser gelöst. In die möglichst konzentrierte Lösung werden dann unter Erhitzen im Verlauf von fünf Stunden 100 g fünfprozentiges

Natriumamalgam in kleinen Mengen eingetragen. Schon nach kurzer Zeit färbt sich hierbei die Lösung rot, nimmt aber bei längerer Einwirkung eine tief orange Färbung an. Letzteres rührt davon her, daß ein Teil des gebildeten Naphtylendisulfids weiter zu dem farblosen Dimerkaptan reduziert wird. Man gießt nun die Lösung vom Quecksilber ab und versetzt sie noch heiß mit konzentrierter Salzsäure in geringem Überschuß. War die Lösung konzentriert genug, so scheidet sich beim Abkühlen das Naphtylendisulfid in langen, roten Nadeln oder roten Würfeln in guter Ausbeute ab. Von den beiden Kristallformen waren die Nadeln die häufiger vorkommende. Unter 21 Versuchen wurden neunmal Nadeln und nur viermal Würfel erhalten. In den anderen Fällen erhielt ich ein Gemenge beider Kristallformen, das aber auch größtenteils aus Nadeln bestand. Die Ausbeuten betrugen etwa 40 % der Theorie. Durch Ausäthern der Mutterlauge kann noch eine weitere Menge des Reduktionsproduktes gewonnen werden, doch verharzt dieses hierbei leicht und ist dann für die weitere Verarbeitung unbrauchbar.

Die aus Alkohol umkristallisierte Verbindung schmilzt bei 119° und ist in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig löslich. In Wasser ist sie unlöslich, dagegen beim Erhitzen mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenn die Destillation auch nicht gerade schnell verläuft, so kann man sie doch bei verharzten Produkten sehr vorteilhaft zur Reinigung benutzen.

Schwefel-Bestimmung.

0,2025 g Sbst.: 0,4936 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_6S_2$ (Mol.-Gew. 190).

Berechnet:	Gefunden:
33,67 % S	33,47 % S.

Molekulargewichts-Bestimmung.

Die in Benzol vorgenommene Bestimmung ergab das Molekulargewicht 185 (24,38 g Lösungsmittel, 0,2297 g Substanz, 0,26° Gefrierpunktserniedrigung). Das berechnete Molekulargewicht ist 190.

1,8-Naphtylendimerkaptan.

Das 1,8-Naphtylendisulfid läßt sich leicht noch weiter reduzieren. Durch Natriumamalgam, Zinn und konzentrierte Salzsäure, sowie durch starkes Erhitzen mit alkoholischer Natron- oder Kalilauge wird die Bindung zwischen den beiden Schwefelatomen gesprengt unter gleichzeitiger Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen und Bildung von 1,8-Naphtylendimerkaptan. Wie schon bei der Darstellung des 1,8-Naphtylendisulfids erwähnt wurde, wird bei der Reduktion des 1,8-Naphtylensulfonsulfoxyds und des Thiosultons mit Natriumamalgam ein Teil über das Disulfid hinaus zum 1,8-Naphtylendimerkaptan reduziert. Führt man die Reduktion in sehr konzentrierter Lösung aus und kocht sechs bis sieben Stunden lang mit Natriumamalgam in großem Überschuß, so ist es möglich, das ganze Reaktionsgemisch zum 1,8-Naphtylendimerkaptan zu reduzieren. Gießt man dann die siedende Lösung vom Quecksilber ab und kühlt sie möglichst stark mit Eis, so scheidet sich das Naphtylendimerkaptan in guter Ausbeute ab. Zur Gewinnung größerer Mengen

der Verbindung ist diese Reaktion vorteilhaft anwendbar, da es so einerseits nicht nötig ist, das Naphtylendisulfid für sich rein darzustellen, und andererseits bei der Reduktion mit Zinn und konzentrierter Salzsäure leicht das Zinnmerkaptid gebildet wird. Da es aber wegen der großen Oxydationsfähigkeit des Naphtylendimerkaptans notwendig ist, es zu jedem Einzelversuch frisch herzustellen und die Reduktion mit Zinn und Salzsäure in verhältnismäßig kurzer Zeit glatt verläuft, wird man zur Darstellung kleiner Mengen Merkaptan besser die letztere Reaktion anwenden.

Man stellt hierzu eine möglichst konzentrierte Lösung von 1,8-Naphtylendisulfid in Alkohol her, versetzt diese mit einem geringen Überschuß an Zinn und konzentrierter Salzsäure und kocht ein bis zwei Stunden am Rückflußkühler. Die tiefrot gefärbte Lösung nimmt allmählich eine gelbrote bis gelbe Farbe an und wird schließlich farblos. Man erhitzt nun noch kurze Zeit und filtriert dann in einen mit Eis gekühlten Kolben. War die Lösung konzentriert genug, so scheidet sich beim Abkühlen das 1,8-Naphtylendimerkaptan in reichlicher Menge in Form von weißen, glänzenden Blättchen ab. Umschütteln des Kolbens oder Rühren mit dem Glasstab beschleunigt die Abscheidung der Kristalle. Diese nehmen beim Abfiltrieren durch oberflächliche Oxydation einen schwach rötlichgelben Glanz an, doch ist dies für ihre weitere Verwendung ohne Bedeutung.

Es wurde auch versucht, das Gemisch von 1,8-Naphtylensulfonsulfoxyd und Thiosulton mit Zinn und konzentrierter Salzsäure direkt zum Merkaptan zu reduzieren. Es war dies zwar ausführbar, doch lieferten die Versuche bei langer Dauer nur sehr schlechte Ausbeuten.

Das 1,8-Naphtylendimerkaptan schmilzt bei 112°.

Es ist in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig leicht löslich, in Wasser unlöslich. Es bildet leicht Merkaptide. Gegen Oxydationsmittel ist es sehr empfindlich und wird schon durch den Sauerstoff der Luft in kurzer Zeit zum 1,8-Naphtylendisulfid oxydiert.

Zinnmerkaptid.

$C_{10}H_6S_2Sn + H_2O$.

Wurde die Reduktion des Naphtylendisulfids mit einem großen Überschuß von Zinn gegenüber der konzentrierten Salzsäure ausgeführt, so schied sich schon nach kurzer Zeit ein stark gelb gefärbter Niederschlag ab, der in Alkohol unlöslich war. Versetzt man das noch heiße Reaktionsgemisch mit konzentrierter Salzsäure, so löst sich der gelbe Niederschlag auf, und es scheidet sich beim Erkalten wie gewöhnlich das Naphtylendimerkaptan ab. Wie die Analyse zeigt, ist dieser Niederschlag das Zinnsalz des Merkaptans.

Zinn-Bestimmung.

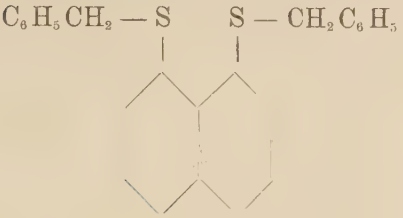
0,2525 g Sbst.: 0,1165 g SnO_2.
$C_{10}H_6S_2Sn + H_2O$ (Mol.-Gew. 327).

Berechnet:	Gefunden:
36,39 %.	36,36 %.

Das Salz enthält ein Molekül Kristallwasser. Eine direkte Wasserbestimmung durch Erhitzen auf 100° konnte nicht ausgeführt werden, da sich die Verbindung hierbei zersetzt.

Auch das entsprechende Bleimerkaptid ist intensiv gelb gefärbt und in Alkohol unlöslich. Durch konzentrierte Salzsäure wird es ebenso wie das Zinnmerkaptid zerlegt.

1,8-Naphtylendithiobenzyläther.



Die Einwirkung von Benzylchlorid auf das 1,8-Naphtylendimerkaptan geht schon in der Kälte glatt vor sich. Zur Darstellung des Naphtylendithiobenzyläthers wird die entsprechende Menge Natrium (zwei Atomgewichte) in absolutem Alkohol gelöst und dann das 1,8-Naphtylendimerkaptan (ein Molekulargewicht) hinzugefügt. Ohne abzuwarten, bis sich die ganze Menge Naphtylendimerkaptan gelöst hat, versetzt man unter kräftigem Umschütteln mit kleinen Mengen von Benzylchlorid. Es findet fast augenblicklich schon in der Kälte die Umsetzung statt. Unter schwacher Wärmeentwicklung scheidet sich ein fein kristallinischer Niederschlag ab. Man erhitzt nun noch einige Minuten auf dem Wasserbad zu gelindem Sieden und gießt dann das Reaktionsprodukt in viel Wasser. Der zunächst aus feinen weißen Nädelchen bestehende kristallinische Niederschlag ballt sich hierbei zu gröberen Flocken zusammen, die aus Alkohol umkristallisiert werden. Da die Verbindung sich in heißem Alkohol ziemlich leicht löst, in kaltem aber fast unlöslich ist, so scheidet sie sich beim Erkalten so gut wie vollständig wieder aus. Man erhält sie auf diese Weise in weißen Nadeln, die einen ätherartigen Geruch besitzen und bei 130° schmelzen.

Der 1,8-Naphtylendithiobenzyläther ist außer in Alkohol auch in Eisessig, Äther und Benzol löslich, in Wasser unlöslich. Im Gegensatz zum Naphtylendi-

merkaptan ist er gegen Oxydationsmittel sehr beständig und wird erst bei längerer Einwirkung von Kaliumpermanganat in saurer Lösung oder durch mehrstündiges Erhitzen mit Chromsäure angegriffen.

Schwefel-Bestimmung.

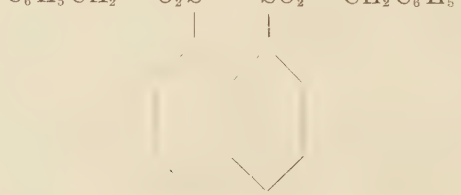
0,0920 g Sbst.: 0,1172 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{20}S_2$ (Mol.-Gew. = 372).

Berechnet:	Gefunden:
17,23 % S.	17,49 % S.

Von starker alkoholischer Natron- oder Kalilauge wird der 1,8-Naphtylendithiobenzyläther bei längerem Kochen unter Rückbildung des Naphtylendisulfids vollständig verseift. Schon nach kurzer Zeit nimmt die alkalische Lösung die gelbrote Farbe an, die für eine alkalische Lösung von Naphtylendisulfid sehr charakteristisch ist.

1,8-Naphtylendibenzylsulfon.



Thioäther lassen sich ganz allgemein durch Oxydation in Sulfone überführen. In den meisten Fällen oxydiert man mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure in schwefelsaurer Lösung.

Zur Darstellung des 1,8-Naphtylendibenzylsulfons löst man den Naphtylendithiobenzyläther in einem indifferenten Lösungsmittel auf, am besten in Benzol.

Diese Lösung versetzt man nach und nach mit einer durch Schwefelsäure angesäuerten Kaliumpermanganatlösung, wobei man die Lösung jedesmal gut durchschüttelt. Da sich während des ganzen Oxydationsprozesses das Reaktionsgemisch möglichst wenig erwärmen soll, muß es nötigenfalls durch Eintauchen in kaltes Wasser gekühlt werden. Man setzt so lange Kaliumpermanganat zu, bis die Mischung auch nach längerem Schütteln rot gefärbt bleibt. Der sich während der Reaktion in reichlicher Menge abscheidende Braunstein wird durch Einleiten von schwefliger Säure in die mit Eis gekühlte Flüssigkeit gelöst. Die Benzollösung, in der sich die Hauptmenge des 1,8-Naphtylendibenzylsulfons befindet, wird im Scheidetrichter getrennt, und die wässerige Lösung noch mit Äther ausgeschüttelt. Das beim Verdunsten des Benzols und Äthers zurückbleibende Produkt wird in Alkohol gelöst und die Lösung in Wasser gegossen. Nach längerem Stehen scheidet sich hierbei das 1,8-Naphtylendibenzylsulfon vollständig ab und wird durch nochmaliges Umkristallisieren aus wenig Alkohol gereinigt. Man erhält es auf diese Weise in Form feiner, weißer Nädelchen, die bei 195—197° schmelzen. Die Ausbeuten sind meistens sehr schlecht, auch erhält man oft ein Produkt, das mehr oder weniger gelblich gefärbt ist und zwischen 187—197° schmilzt. Die schlechten Ausbeuten erklären sich dadurch, daß der Naphtylendithiobenzyläther durch die energische Einwirkung des Kaliumpermanganats über das Sulfon hinaus zu in Wasser leicht löslichen Säuren oxydiert wird. Aus diesem Grunde, sowie durch den Umstand, daß die Reaktionsprodukte immer mehr oder weniger durch Braunstein verunreinigt waren, wurde ich veranlaßt, die Oxydation mit Chromsäure zu versuchen.

Hierzu wurde eine möglichst konzentrierte Lösung

von 1,8-Naphtylendithiobenzyläther in Eisessig mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig mehrere Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Wasser versetzt, wobei nach längerem Stehen ein weißer, amorpher Niederschlag ausfiel. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich die Verbindung in Gestalt feiner, weißer Nadeln, die bei 202° schmolzen. Der kleine Unterschied im Schmelzpunkt gegenüber dem mittels Kaliumpermanganat erhaltenen Produkt rührt wohl daher, daß dieses doch noch nicht ganz rein war. Eine weitere Reinigung war aber wegen der zu geringen Menge nicht möglich.

Schwefel-Bestimmung.

0,0811 g Sbst.: 0,0875 g $BaSO_4$.
$C_{24}H_{20}S_2O_4$ (Mol.-Gew. 436).

Berechnet:	Gefunden:
14,71 % S.	14,81 % S.

Versuche, das 1,8-Naphtylendisulfid mit Ammoniak, aliphatischen und aromatischen Aminen zu vereinigen.

Busch[1]) hat aus dem Phenyldithiobiazolondisulfid durch Einwirken von alkoholischem Ammoniak unter Spaltung des Disulfids einerseits Merkaptan, andererseits Phenyldithiobiazolonhydrosulfamin erhalten.

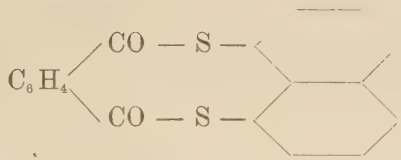
Durch Einwirkung organischer Basen wie des Methylamins und Anilins erhielt er die entsprechenden Derivate. Die Versuche, die entsprechenden Stickstoffderivate des 1.8-Naphtylendisulfids darzustellen,

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 32, 1371 (1899).

die genau nach den Angaben von Busch mit Ammoniak, Anilin und Methylamin ausgeführt wurden, hatten jedoch keinen Erfolg.

Versuch, das 1,8-Naphtylendimerkaptan mit Phtalsäure zu kondensieren.

Autenrieth[1]) hat aus dem Trimethylenmerkaptan durch Kondensation mit Phtalsäureanhydrid den Phtalsäuredithiomethylester dargestellt. In gleicher Weise versuchte ich nun aus dem 1,8-Naphtylendimerkaptan den Phtalsäuredithionaphtylenester



zu erhalten.

Zu diesem Zweck wurden fein verriebenes Phtalsäureanhydrid und 1,8-Naphtylendimerkaptan in Alkohol gelöst und im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbad erhitzt. Als Kondensationsmittel wurde frisch geschmolzenes Chlorzink zugesetzt. Trotz mehrstündigem Erhitzen ließ sich die gewünschte Umsetzung nicht erzielen, vielmehr wurde die Hauptmenge des angewandten Naphtylendimerkaptans als Naphtylendisulfid wieder zurückerhalten.

Einwirkung von Natriumamalgam auf 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure.

v. Hüllessem hat durch Reduktion des naphtalinsulfosulfinsauren Natriums mit Zinn und Salzsäure

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 32, 1371 (1899).

die Thionaphtolsulfosäure erhalten. Ich habe einige Versuche darüber angestellt, ob diese Reduktion auch in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam ausführbar ist. Zu diesem Zweck wurde die wässerige Lösung des naphtalinsulfosulfinsauren Natriums mehrere Stunden mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad erhitzt. Es zeigte sich hierbei, daß die Säure unter Abspaltung beider Schwefelatome zu Naphtalin reduziert wird, das mit Wasserdampf überdestilliert und durch seinen Geruch sowie seinen Schmelzpunkt als solches erkannt wurde.

Eine andere Möglichkeit zur Gewinnung der Thionaphtolsulfosäure bestand darin, die 1,8-Rhodannaphtalinsulfosäure zu verseifen.

Die 1,8-Naphtylaminsulfosäure wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit einer Lösung von Natriumnitrit in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure diazotiert. Nach mehrstündigem Rühren wurde auf Eis gegossen, wobei sich nach einiger Zeit das Diazosulfat abschied, das abgesaugt und noch feucht in Wasser verteilt wurde. Die Mischung wurde nun mit Rhodankalium im Überschuß versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Hierbei fiel ein gelb gefärbter, amorpher Niederschlag aus, der aus Alkohol umkristallisiert bei 154—155° schmolz. Dies ist aber der Schmelzpunkt des bereits von Schulze dargestellten Sultons der 1,8-Naphtolsulfosäure, mit dem die Verbindung auch in ihren sonstigen Eigenschaften übereinstimmte. Offenbar hatte sich das Diazosulfat beim Erhitzen mit Wasser zur 1,8-Naphtolsulfosäure umgesetzt, aus der dann durch Anhydrisierung das Sulton entstand.

Ein Versuch, nach der Sandmeyerschen Reaktion mittels Kupferrhodanür die gewünschte Um-

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 20, 3162 (1887).

setzung zu erreichen, führte ebenfalls nur zum Naphtsulton.

Nitrierung des 1,8-Naphtylendisulfids.

Die Nitrierung des 1,8-Naphtylendisulfids verläuft äußerst energisch; es tritt hierbei außer Ersatz von Wasserstoff durch Nitrogruppen eine teilweise Oxydation der beiden Schwefelatome ein.

Zu den Versuchen wurde eine möglichst konzentrierte Lösung von Naphtylendisulfid in Eisessig in der Kälte mit konzentrierter Salpetersäure (spez. G. 1,4) versetzt. Hierbei treten vorübergehend erst schwarze, dann weiße Trübungen auf, die aber beim Umschütteln sofort wieder verschwinden, worauf sich ein tiefrot gefärbter Niederschlag in reichlicher Menge abscheidet. Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt mehrmals in Alkohol gelöst und hieraus durch Verdunsten des Lösungsmittels wieder erhalten. Es zeigte sich als zweckmäßig, diese Behandlung noch mit Äther zu wiederholen, da das aus Äther gewonnene Produkt eine einheitlichere Zusammensetzung besitzt, als das aus Alkohol erhaltene.

Die Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem etwas leichter löslich; sie löst sich ferner in Eisessig, Äther und Benzol; in Wasser ist sie unlöslich.

Wie die Untersuchung unter dem Mikroskop ergab, ist das tiefrot gefärbte Produkt nicht einheitlich, vielmehr ließen sich ohne Schwierigkeit zwei verschiedene Stoffe unterscheiden; die Hauptmenge bestand aus einer tiefrot gefärbten, amorphen Verbindung, während der kleinere Teil schwach rötlichgelbe Kristalle bildete. Die Trennung der beiden Verbindungen gestaltete sich infolge nahezu gleicher Löslichkeitsverhältnisse ziemlich umständlich. Es gelang daher nur, die eine vollkommen rein zu erhalten.

Zu diesem Zweck wurde wie vorher das 1.8-Naphtylendisulfid in Eisessig gelöst und mit konzentrierter Salpetersäure versetzt. Das sich abscheidende rotgefärbte Produkt wurde sofort abfiltriert und zu dem Filtrat noch ein größerer Überschuß von konzentrierter Salpetersäure zugegeben. Nach mehreren Tagen hatte sich die vorher nur in geringer Menge erhaltene kristallinische Verbindung in reichlicher Menge abgeschieden, während von dem amorphen Produkt nur wenig entstanden war. Durch mehrmaliges Abgießen gelingt es, die beiden Verbindungen quantitativ zu trennen. Man erhält so ein einheitliches Produkt, das aus prächtigen, schwach rötlichgelb gefärbten Rhomboedern besteht.

Die Kristalle lösen sich in Alkohol, Eisessig, Äther und Benzol; in Wasser sind sie unlöslich. Ihr Schmelzpunkt liegt über 275°, doch fangen sie schon bei 255° an sich zu zersetzen.

Schwefel-Bestimmung.

0,0640 g Sbst.: 0,0719 g $BaSO_4$.
$C_{10}H_2S_2N_4O_{11}$ (Mol.-Gew. 418).

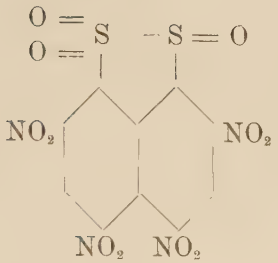
Berechnet:	Gefunden:
15,3 % S.	15,4 % S.

Stickstoff-Bestimmung.

0,1236 g Sbst.: 16,1 ccm N (26°, 744 mm).
$C_{10}H_2S_2N_4O_{11}$ (Mol.-Gew. 418).

Berechnet:	Gefunden:
13,4 % N.	14,0 % N.

Die Verbindung enthält demnach vier Nitrogruppen; außerdem ist das eine Schwefelatom zum Sulfon, das andere zum Sulfoxyd oxydiert worden. Die Verbindung ist daher als Tetranitronaphtylensulfonsulfoxyd zu bezeichnen:



Nachdem somit die eine der beiden in dem zuerst erhaltenen Gemenge vorkommenden Verbindungen bestimmt war, bot es keine besondere Schwierigkeit, auch die Natur der zweiten festzustellen.

Das Gemenge beider Verbindungen wurde in der schon beschriebenen Weise dargestellt, doch wurde die Einwirkung der konzentrierten Salpetersäure auf eine Stunde beschränkt. Das hierbei erhaltene Produkt ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen.

Schwefel-Bestimmung.

0,0699 g Sbst.: 0,1140 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_2S_2N_4O_{11} + 4\ C_{10}H_5S_2NO_3$ (Mol.-Gew. 1422).

Berechnet:	Gefunden:
22,5 % S.	22,4 % S.

Stickstoff-Bestimmung.

0,0727 g Sbst.: 5,3 ccm N (30°, 745,8 mm).

$C_{10}H_2S_2N_4O_{11} + 4\ C_{10}H_5S_2NO_3$ (Mol.-Gew. 1422).

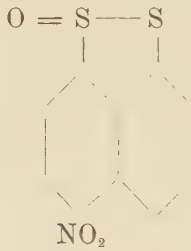
Berechnet:	Gefunden:
7,87 % N.	7,71 % N.

Die Annahme dieser Zusammensetzung des Gemisches der beiden Nitroverbindungen glaube ich folgendermaßen begründen zu können.

Wie aus den Analysen ersichtlich, ist der Stickstoffgehalt des Gemisches gegen den des Tetranitronaphtylensulfonsulfoxyds fast um die Hälfte gesunken.

Es muß daher der vorherrschende amorphe Stoff entweder eine stickstofffreie oder mindestens eine stickstoffärmere Verbindung als das Tetranitroprodukt sein. Da ersteres, wie durch Versuche ermittelt wurde, nicht zutrifft, so kann es sich im vorliegenden Fall höchstens um ein Mononitroderivat des Naphtylendisulfids handeln, denn bereits der Stickstoffgehalt der Dinitroverbindung, in dem beide Schwefelatome zu Sulfongruppen oxydiert wären, würde 8,13 % betragen gegenüber dem durch die Analyse ermittelten Gehalt von 7,71 % des Gemenges.

Auf Grund dieser Überlegung, sowie der Analysen hielt ich mich für berechtigt, dem Gemenge der beiden Nitroverbindungen obige Zusammensetzung zu geben und das rote amorphe Produkt als 1,8-Mononitronaphtalinthiosulfinsäureester zu bezeichnen



Die bei der Darstellung zuerst ausfallende rote Verbindung, die allerdings noch durch die Tetranitroverbindung verunreinigt war, schmolz bei 130—132°. Sie ist in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich. Die Ausbeute betrug für beide Produkte zusammen über 80 % der theoretischen.

Versuche, durch Nitrieren mit rauchender, konzentrierter oder verdünnter Salpetersäure, mit oder ohne Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure andere Nitroverbindungen zu erhalten, waren ohne Erfolg.

Bromierung des 1,8-Naphtylendisulfids.

Brom konnte auf das 1,8-Naphtylendisulfid in zweierlei Weise einwirken, entweder unter Ersatz von Wasserstoffatomen am Naphtalinring oder Anlagerung an die Schwefelatome unter Auflösung der Schwefelbindung. Wie der Versuch ergab, tritt ein Ersatz von Wasserstoff durch Brom ein, doch entsteht hierbei kein einheitliches Produkt, sondern man erhält wie bei der Nitrierung ein Gemenge zweier Bromverbindungen.

0,7 g Naphtylendisulfid wurden in möglichst wenig Eisessig gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 1,5 g Brom in Eisessig versetzt. Die Bromlösung darf nicht zu schnell zugegeben werden, damit sich das Reaktionsgemisch nicht erwärmt, doch ist es nicht nötig zu kühlen. Die Umsetzung tritt fast augenblicklich ein; es fällt ein schwarzer, voluminöser Niederschlag aus, der sich aber bald wieder auflöst. Das sich nach einiger Zeit abscheidende Produkt ist gelb gefärbt. Ist alles Brom zugegeben, so läßt man noch einige Zeit stehen und filtriert dann ab. Der gelb gefärbte Niederschlag ist keine einheitliche Verbindung. Er ist in Benzol und Äther ziemlich leicht, in Alkohol und Eisessig schwerer löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 170—172°. Versuche, ihn durch Umkristallisieren rein zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Um den Niederschlag zu zerlegen, wurde er in einer 20-prozentigen Bromeisessiglösung unter schwachem Erwärmen aufgelöst. Wurde nun durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbad der Bromgehalt des Lösungsmittels genügend herabgesetzt, so schieden sich beim Erkalten gelbe Nadeln in guter Ausbeute ab, die abfiltriert und mit Eisessig gewaschen wurden. Da aber das so erhaltene Produkt immer noch durch geringe Mengen

einer amorphen Verbindung verunreinigt war, mußte das obige Verfahren noch zwei- bis dreimal wiederholt werden.

Auf diese Weise wurde eine Verbindung von einheitlicher Zusammensetzung gewonnen. Durch Umkristallisieren aus viel Eisessig wurde sie in Gestalt von gelben, seidenglänzenden Nadeln rein erhalten. Die Nadeln sind in Wasser unlöslich, in Eisessig und Alkohol ziemlich schwer, in Benzol leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 245—247°.

Brom-Bestimmung.

0,0934 g Sbst.: 0,1413 g AgBr.
$C_{10}H_2S_2Br_4$ (Mol.-Gew. 506).

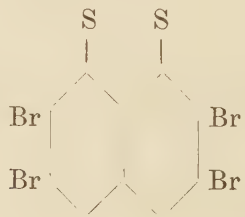
Berechnet:	Gefunden:
63,21% Br.	64,38% Br.

Schwefel-Bestimmung.

0,0934 g Sbst.: 0,0867 g $BaSO_4$.
$C_{10}H_2S_2Br_4$ (Mol.-Gew. 506).

Berechnet:	Gefunden:
12,67% S.	12,75% S.

Die Verbindung, in der vier Wasserstoffatome des Naphtalinrings durch Brom ersetzt sind, ist als Tetrabromnaphtylendisulfid zu bezeichnen:



Versuche, auch den amorphen Stoff rein zu erhalten, waren vergeblich. Das hierbei erhaltene Produkt war immer durch größere Mengen der kristallinischen Substanz verunreinigt, von denen es sich nicht trennen ließ. Es wurde deshalb versucht, durch eine Analyse des zuerst erhaltenen Gemenges Aufschluß über die Zusammensetzung dieser Verbindung zu bekommen.

Schwefel- und Brom-Bestimmung.

0,1546 g Sbst.: 0,1600 g $BaSO_4$ und 0,1959 g AgBr.

Gefunden:
14,2% S und 53,9% Br.

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung.

0,1531 g Sbst.: 0,1731 g CO_2 und 0,0158 g H_2O.

Gefunden:
30,8% C und 1,2% H.

Man darf aus diesen Zahlen wohl den Schluß ziehen, daß es sich um ein Gemenge von Dibromnaphtylendisulfid und Tetrabromnaphtylendisulfid in einem Verhältnis von ungefähr 7 : 4 handelt. Trotz mehrstündigem Erhitzen mit Brom im Überschuß gelang es nicht, die amorphe Verbindung in das Tetrabromid überzuführen.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure.

Phosphorpentachlorid wirkt ganz allgemein auf Sulfosäuren unter Bildung der entsprechenden Säurechloride ein. Es lag deshalb die Vermutung nahe,

daß auf diesem Weg das Anhydrid der 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure dargestellt werden könne. Die Bildung dieses Anhydrids hätte in der Weise verlaufen müssen, daß sich unter Einwirkung von Phosphorpentachlorid erst das entsprechende Chlorid bildete, das sich dann mit Wasser unter Bildung des Anhydrids umsetzt.

Es wurde zunächst versucht, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in der Kälte diese Umsetzung zu erreichen. Hierzu wurde die 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure mit Phosphorpentachlorid in einer Reibschale innig vermengt und längere Zeit stehen gelassen Das Gemenge wurde dann in Eiswasser gegeben, bis das überschüssige Phosphorpentachlorid vollständig zersetzt war. Der aus Benzol umkristallisierte Niederschlag ergab ein Gemenge zweier Verbindungen, die sich durch Behandeln mit Äther trennen ließen. Man erhält so eine bei 144° schmelzende Verbindung, die in Blättchen kristallisiert, und Nadeln vom Schmelzpunkt 119—122°. Die beiden Verbindungen sind identisch mit dem von v. Hüllessem dargestellten 1,8-Thionaphtolsulfosäureanhydrid und dem 1,8-Naphtylensulfonsulfoxyd. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid in der Kälte führt also zu denselben Produkten wie die Behandlung mit Phosphoroxychlorid in der Hitze.

Da es von Interesse war, auch die Einwirkung des Phosphorpentachlorids in der Hitze zu untersuchen, wurden 5 g saures Natriumsalz der 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure mit 10 g Phosphorpentachlorid drei Stunden im Ölbad auf 120—130° erhitzt. Hierauf wurde, ohne das Reaktiongemisch abzukühlen, so viel Phosphoroxychlorid zugegossen, daß sich ein dünnflüssiger Brei bildete, und noch einige Zeit zu gelindem Sieden des Phosphoroxychlorids erwärmt. Läßt man nun erkalten, so scheiden sich lange, tiefgelb gefärbte

Nadeln in guter Ausbeute ab. Man gießt das Reaktionsgemisch unter Umrühren auf viel Eis, wobei der anfangs kristallinische Niederschlag sich zu amorphen Flocken zusammenballt, und läßt noch längere Zeit stehen, bis sich das Phosphorpentachlorid ganz zersetzt hat. Beim Auskochen des Niederschlags mit Alkohol gehen die niedriger chlorierten Zwischenprodukte in Lösung, während das eigentliche Reaktionsprodukt kristallinisch zurückbleibt.

Dieser kristallinische Teil wird dann noch weiter mit Äther behandelt und schließlich durch Umkristallisieren aus Xylol rein erhalten. Die auf diese Art gewonnene Verbinduug kristallisiert in rötlichgelb gefärbten Nadeln, die in Wasser, Alkohol, Eisessig, Äther und Benzol unlöslich, in Xylol dagegen leicht löslich sind. Sie schmelzen bei 278°.

Chlor-Bestimmung.

0,0738 g Sbst.: 0,1598 g AgCl.
$C_{10}O_4Cl_6$ (Mol-Gew. 396,7).

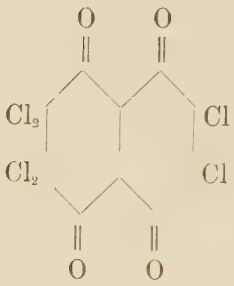
Berechnet:	Gefunden:
53,62 % Cl.	53,54 % Cl.

Kohlenstoff-Bestimmung.

0,1526 g Sbst.: 0,1732 g CO_2.
$C_{10}O_4Cl_6$ (Mol.-Gew. 396,7).

Berechnet:	Gefunden:
30,25 % C.	30,95 % C.

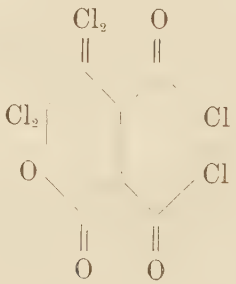
Wasser wurde bei der Analyse nicht erhalten; ebenso enthält die Verbindung keinen Schwefel mehr. Die unter Abspaltung des Schwefels entstandene neue Verbindung ist als Hexachlortetraketodihydronaphtalin zu bezeichnen:



Molekulargewichts-Bestimmung.

Die in Naphtalin vorgenommene Bestimmung des Molekulargewichts ergab bei 22,174 g Naphtalin. 0,1588 g Sbst. und 0,13° Gefrierpunktserniedrigung das Molekulargewicht 380. Nach der oben angegebenen Formel berechnet sich das Molekulargewicht zu 396,7.

Diese Verbindung ist isomer mit dem von Zinke und Schmidt[1]) dargestellten Hexachlortetraketohydronaphtalin:



Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt nach Zinke und Schmidt über 250°.

Um einen Aufschluß über die Konstitution der neuen Verbindung zu erhalten, wurde versucht, sie mit o-Phenylendiamin zu kondensieren. Dieses gibt

[1]) Liebigs Annalen 286, 43 (1895).

mit o-Dioxyverbindungen leicht Azine. In diesem Fall ließ sich jedoch eine Einwirkung nicht erreichen, woraus folgt, daß die vier Sauerstoffatome sich nicht in Ortho-Stellung zu einander befinden. Von den noch vorhandenen Möglichkeiten ist die angenommene am wahrscheinlichsten, daß nämlich je zwei Sauerstoffatome in p-Stellung zu einander getreten sind; die Stellung der Chloratome ergibt sich hiernach von selbst.

Das Hexachlortetraketodihydronaphtalin zeigt auch in einigen Farbenreaktionen Ähnlichkeit mit dem von Zinke und Schmidt dargestellten Isomeren. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe auf. Auf Zusatz von Wasser fällt ein grüner Niederschlag aus, der nicht näher untersucht wurde. Erhitzt man längere Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure und verdünnt dann mit Wasser, so erhält man eine tiefschwarz gefärbte Verbindung, die sich in Eisessig schwer, in Alkohol, Äther und Benzol ziemlich leicht mit tiefroter Farbe löst. Diese ist besonders charakteristisch bei der alkoholischen Lösung, die wie eine Kaliumpermanganatlösung aussieht. Von konzentrierten Alkalien wird das Hexachlortetraketodihydronaphtalin auch bei längerer Einwirkung in der Hitze nicht angegriffen.

Wie sich bei einem weiteren Versuch, die Verbindung darzustellen, zeigte, ist für das Gelingen der Reaktion vollkommene Trockenheit der Gefäße und frisches Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid erforderlich. Es wurde nämlich hierbei Phosphoroxychlorid angewandt, das schon längere Zeit gestanden hatte. In diesem Fall war die Ausbeute an der gewünschten Verbindung sehr gering, dagegen war es möglich, zwei Zwischenprodukte zu erhalten, eine bei 155° schmelzende, in Alkohol lösliche Verbindung und ein in Alkohol unlösliches, aus Benzol in schönen gelben

Nadeln von Schmelzpunkt 261° kristallisierendes Produkt. Während diese Nadeln, die nur in geringer Menge entstanden waren, wie die Prüfung mit Nitroprussidnatrium ergab, keinen Schwefel mehr enthielten, gab das bei 155° schmelzende Produkt die Schwefelreaktion noch sehr stark.

Wie aus den Analysen hervorgeht, ist das schwefelhaltige Produkt keine einheitliche Verbindung.

Schwefel-Bestimmung.
0,1381 g Sbst.: 0,2539 g $BaSO_4$.

Gefunden:
25,2 % S.

Chlor-Bestimmung.
0,1162 g Sbst.: 0,0767 g AgCl.

Gefunden:
16,3 % Cl.

Man muß hiernach annehmen, daß durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids einerseits Anhydrisierung der 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure unter Abspaltung von einem oder zwei Sauerstoffatomen, anderseits Ersatz von ein oder zwei Wasserstoffatomen durch Chlor stattgefunden hat. Einem Gemisch dieser Verbindungen dürfte die Analyse entsprechen.

Von der bei 261° schmelzenden Verbindung konnte wegen der zu geringen Menge eine Analyse nicht ausgeführt werden.

Einfluß der Schwefelbindung auf die Farbe der 1,8-Naphtylendisulfid-Abkömmlinge.

In Übereinstimmung mit den von v. Hüllessem gemachten Beobachtungen konnte ich an Hand meiner

Versuche die interessante Erscheinung feststellen, daß die Farbe der Naphtylendisulfidabkömmlinge in erster Linie von der gegenseitigen Bindung der beiden Schwefelatome bedingt ist. Während nämlich die sämtlichen von v. Hüllessem und mir dargestellten Verbindungen, in denen die Schwefelatome miteinander verbunden sind, mehr oder weniger stark gefärbt sind, erweisen sich alle jene, in denen die Schwefelbindung gesprengt ist, als vollkommen farblos. Zugleich ließ sich bezüglich der Tiefe der Farbe der Schluß ziehen, daß mit steigender Wertigkeit der Schwefelatome die Stärke der Färbung abnimmt.

Sie tritt in der Stammsubstanz, dem tiefrot gefärbten 1,8-Naphtylendisulfid am stärksten auf. Der Mononitronaphtylenthiosulfinsäureester und der von v. Hüllessem dargestellte Naphtylenthiosulfinsäureester, die neben zweiwertigem auch vierwertigen Schwefel enthalten, sind noch stark rot gefärbt. In dem Anhydrid der Thionaphtolsulfosäure mit sechswertigem und zweiwertigem Schwefel und dem Naphtylendisulfoxyd mit zwei vierwertigen Schwefelatomen hat die Farbe bis gelb abgenommen und das Naphtylensulfonsulfoxyd, sowie das Tetranitronaphtylensulfonsulfoxyd, die sechs- und vierwertigen Schwefel enthalten, sind nur mehr schwach gelb gefärbt. Vollkommen farblos sind hingegen die 1,8-Naphtalinsulfosulfinsäure, ferner die Naphtalindisulfosäure sowie ihr Anhydrid, die Thionaphtolsulfosäure, das Naphtylendimerkaptan, der Naphtylendithiobenzyläther und das Naphtylendibenzylsulfon.

Die ausschlaggebende Art, in welcher die S-S-Gruppe die Farbe der Naphtylendisulfidabkömmlinge bedingt, und die besonders charakteristisch bei dem Übergang des Disulfids in das Dimerkaptan zutage tritt, dürfte aus dieser Zusammenstellung ersichtlich sein.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Meigen im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau (Abt. d. phil. Fak.) ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Meigen auch an dieser Stelle für die mir jederzeit freundlichst geleistete Hilfe und Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Hermann Stötter.